

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C03C 3/087</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/44952</b> (43) Date de publication internationale: 10 septembre 1999 (10.09.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00467</p> <p>(22) Date de dépôt international: 2 mars 1999 (02.03.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/02493 2 mars 1998 (02.03.98) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): BORDEAUX, Frédéric [FR/FR]; 7, avenue Galois, F-92340 Bourg la Reine (FR). DUFFRENE, Lucas [FR/FR]; 131, rue Legendre, F-75017 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataires: LE CAM, Stéphane etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> <p style="text-align: right; font-size: 1.2em;">=FR 2 715 476</p>
<p>(54) Title: GLASS SHEET DESIGNED TO BE HEAT TEMPERED</p> <p>(54) Titre: FEUILLE DE VERRE DESTINEE A ETRE TREMPEE THERMIQUEMENT</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a glass sheet designed to be heat tempered whereof the matrix is of silico-sodo-calcic type, having an coefficient of expansion <math>\alpha</math> higher than <math>100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}</math>, a Young's modulus of expansion E higher than 60 Gpa and a thermal conductivity K less than 0.9 W/m.K.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet une feuille de verre destinée à être trempée thermiquement dont la matrice est du type silico-sodo-calcique, présentant un coefficient de dilatation <math>\alpha</math> supérieur à <math>100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}</math>, un module d'Young E supérieur à 60 Gpa et une conductivité thermique K inférieure à 0,9 W/m.K.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**FEUILLE DE VERRE DESTINEE A ETRE  
TREMPEE THERMIQUEMENT**

5

L'invention concerne des feuilles de verre destinées à être trempées thermiquement et plus précisément des feuilles de verre destinées à équiper des véhicules automobiles.

Bien qu'elle ne soit pas limitée à de telles applications, l'invention sera plus particulièrement décrite en référence à la réalisation de feuilles de verre minces, trempées thermiquement, c'est-à-dire présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm. En effet, de plus en plus, les constructeurs automobiles ont aujourd'hui tendance à vouloir limiter le poids correspondant aux vitrages alors que la surface verrière des automobiles augmente. Une diminution de l'épaisseur des feuilles de verre est donc requise pour répondre à ces nouvelles exigences.

Concernant la trempe thermique de ces feuilles de verre et plus particulièrement pour réaliser les vitres latérales des automobiles, il est nécessaire de respecter les prescriptions du règlement européen n° 43 relatif à l'homologation du vitrage de sécurité et des matériaux pour vitrages destinés à être montés sur les véhicules à moteur et leurs remorques. Selon ce règlement, les contraintes de trempe doivent être telles que le vitrage présente, en cas de bris, un nombre de fragments qui dans tout carré de 5 x 5 cm, est ni inférieur à 40 ni supérieur à 350 (nombre porté à 400 pour des vitrages d'une épaisseur inférieure ou égale à 2,5 mm). Toujours selon ces prescriptions, aucun des fragments ne doit être de plus de 3,5 cm<sup>2</sup>, sauf éventuellement dans une bande de 2 cm de large à la périphérie du vitrage et dans un rayon de 7,5 cm autour du point d'impact et aucun fragment allongé de plus de 7,5 cm ne doit exister.

Les installations de trempe usuelles, notamment les dispositifs de bombage et de trempe de feuilles de verre par défilement sur un convoyeur à rouleaux présentant un profil courbe dans la direction de défilement des feuilles de verre autorisent la trempe conformément au règlement européen n° 43 de feuilles de verre de 3,2 mm d'épaisseur, de façon tout-à-fait satisfaisante.

Les techniques évoquées ci-dessus sont connues notamment des brevets français FR-B-2 242 219 et FR-B-2 549 465 et consistent à faire défiler des feuilles de verre, réchauffées dans un four horizontal, entre deux nappes de rouleaux - ou autres éléments tournants - disposés selon un profil curviligne, et passant au travers d'une zone terminale de trempe. Pour la production de vitres latérales, toits ouvrants ou autres vitrages, notamment de forme cylindrique, les nappes sont constituées par exemple par des tiges cylindriques droites disposées selon un profil circulaire. Les nappes peuvent encore être constituées d'éléments conférant une courbure secondaire aux vitrages, tels que des éléments coniques ou bien encore du type diabol-tonneau. Cette technique permet une capacité de production très élevée car d'une part, les feuilles de verre n'ont pas à être largement espacées, une feuille de verre pouvant sans problème entrer dans la zone de formage alors que le traitement de la feuille précédente n'est pas achevé et d'autre part, si la longueur des rouleaux le permet, deux ou trois feuilles de verre peuvent être traitées simultanément de front.

La vitesse de défilement des plaques ou feuilles de verre est au moins égale à 10 cm/s et de l'ordre de 15 à 25 cm/s. La vitesse ne dépasse habituellement pas 30 cm/s pour autoriser un temps suffisant de trempe.

Lorsque l'épaisseur des feuilles de verre diminue et pour répondre aux mêmes normes de trempe, le coefficient d'échange thermique doit être fortement augmenté. Pour cela, il est possible d'augmenter la puissance de soufflage des dispositifs de trempe. De telles modifications entraînent d'une part des investissements importants et d'autre part

des coûts de fonctionnement plus importants. Par ailleurs, l'augmentation de la puissance de soufflage peut nuire à la qualité optique des feuilles de verre et/ou à leur planéité.

Les inventeurs se sont ainsi donnés pour mission de réaliser des  
5 feuilles de verre trempées conformément au règlement européen n° 43 présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm sur des installations usuelles de trempe du type de celles décrites précédemment.

L'invention a ainsi pour but une feuille de verre destinée à être trempée thermiquement dont les propriétés intrinsèques conduisent à  
10 des résultats pour des épaisseurs inférieures à 2,5 mm à ceux habituellement obtenus pour des épaisseurs supérieures à 3 mm avec les mêmes dispositifs de refroidissement.

Ce but est atteint par une feuille de verre destinée à être trempée thermiquement dont la matrice est du type silico-sodo-calcique et  
15 présente un coefficient de dilatation  $\alpha$  supérieur à  $100 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , un module d'Young E supérieur à 60 GPa et une conductivité thermique K inférieure à 0,9 W/m.K.

De telles propriétés confèrent effectivement à la feuille de verre la possibilité d'être trempée thermiquement conformément au règlement  
20 européen n° 43 lorsque celle-ci présente une épaisseur inférieure à 2,5 mm.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la feuille de verre présente un coefficient de poisson supérieur à 0,21.

Le module d'élasticité et le coefficient de poisson sont déterminés  
25 par le test suivant : une éprouvette de verre de dimensions 100 x 10 mm<sup>2</sup> et d'épaisseur inférieure à 6 mm est mise en flexion 4 points dont les appuis extérieurs sont séparés de 90 mm et les appuis intérieurs de 30 mm. Une jauge de contrainte est collée au centre de la plaque de verre. On en déduit les déplacements principaux (dans la longueur de la  
30 plaque et dans sa largeur). De la force appliquée on calcule la contrainte appliquée. Les relations entre contrainte et déplacements principaux

permettent de déterminer le module d'élasticité et le coefficient de poisson.

De préférence encore, la chaleur spécifique de la feuille de verre est supérieure à 740 J/kg.K.

- 5 Selon une réalisation avantageuse de l'invention, la feuille de verre présente une densité supérieure à 2520 kg/cm<sup>3</sup> et de préférence supérieure à 2550 kg/cm<sup>3</sup>.

De préférence encore la feuille de verre selon l'invention vérifie la relation suivante :

10 
$$\alpha \cdot E / K > 8000$$

Les matrices verrières des feuilles de verre selon l'invention sont avantageusement choisies parmi les matrices comportant en pourcentages pondéraux les constituants ci-après :

SiO <sub>2</sub>	45 - 69 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na <sub>2</sub> O	6 - 24 %
K <sub>2</sub> O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

- 15 Les compositions de verre ci-dessus proposées présentent notamment l'avantage de pouvoir être fondues et transformées en ruban de verre sur des installations de type « float » à des températures voisines de celles adoptées pour la fabrication de verre silico-sodocalcique classique.

- 20 Les compositions sont effectivement choisies pour présenter une température correspondant à la viscosité  $\eta$ , exprimée en poise, telle que  $\log \eta = 2$  inférieure à 1500°C pour autoriser une fusion dans des conditions usuelles. D'autre part, les compositions selon l'invention présentent un écart suffisant entre la température de formage du verre

et sa température de liquidus ; en effet, dans la technique du verre flotté en particulier, il est important que la température de liquidus du verre demeure égale ou inférieure à la température correspondant à la viscosité, exprimée en poise, telle que  $\log \eta = 3,5$ . Cet écart est

5. avantageusement d'au moins 10°C à 30°C.

La teneur en  $\text{SiO}_2$  ne doit pas excéder 69% ; au-delà, la fusion du mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure accélérée des réfractaires des fours. Au-dessus de 45%, la stabilité des verres selon l'invention est

10 insuffisante. Avantageusement la teneur en  $\text{SiO}_2$  est supérieure à 53%.

L'alumine joue un rôle de stabilisant ; cet oxyde favorise l'augmentation de la température inférieure de recuisson. La teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne doit pas excéder 14% sous peine de rendre trop difficile la fusion et d'augmenter dans des proportions inacceptables la viscosité

15 du verre aux températures élevées.

Les compositions de verre selon l'invention peuvent encore comporter l'oxyde  $\text{B}_2\text{O}_3$ . La teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  n'excède alors pas 6% car, au-delà de cette valeur, la volatilisation du bore en présence d'oxydes alcalins lors de l'élaboration du verre peut devenir non négligeable et

20 peut conduire à une corrosion des réfractaires. En outre, des teneurs plus élevées en  $\text{B}_2\text{O}_3$  nuisent à la qualité du verre. Lorsque  $\text{B}_2\text{O}_3$  est présent dans la composition de verre avec une teneur supérieure à 4%, la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est avantageusement supérieure à 10%.

L'influence des autres oxydes sur l'aptitude des verres selon l'invention à être fondus et flottés sur un bain métallique, ainsi que sur leurs propriétés, est la suivante : les oxydes alcalins et plus particulièrement  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  permettent de maintenir la température de fusion des verres selon l'invention et leur viscosité aux températures élevées dans des limites acceptables. Pour ce faire, la somme des

25 teneurs de ces oxydes alcalins demeure supérieure à 11% et de préférence supérieure à 13%.

30

Les oxydes alcalino-terreux introduits dans les verres selon l'invention ont pour effet également de diminuer la température de fusion ainsi que la viscosité des verres aux températures élevées. La somme des teneurs de ces oxydes est d'au moins 6% et de préférence supérieure à 8%. Au-delà de 28% environ l'aptitude des verres à dévitrifier peut s'amplifier dans des proportions incompatibles avec le procédé de flottage sur bain métallique.

Les compositions de verre peuvent en outre contenir des agents colorants, notamment pour des applications de type vitrages automobiles ; il peut s'agir notamment des oxydes de fer, de chrome, de cobalt, de nickel, de sélénium, ...

Selon une première variante de l'invention, la feuille de verre selon l'invention est telle que sa matrice comporte en pourcentages pondéraux les constituants précédemment énoncés et vérifie les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 20\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 27\%$$

Selon une seconde variante de l'invention, la matrice verrière vérifie les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 35\%$$

Selon d'autres variantes selon l'invention, la matrice verrière vérifie les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 29\% \text{ quand } \text{Na}_2\text{O} > 18\%$$

$$\text{et/ou } \text{K}_2\text{O} > 5\%$$

$$\text{et/ou } \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$$

Selon ces dernières variantes et lorsque l'oxyde  $\text{TiO}_2$  est présent dans la matrice, cette dernière vérifie en outre la relation :

$$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$$

L'ensemble des matrices verrières décrites selon ces différentes variantes autorisent la réalisation de feuilles de verre présentant une



épaisseur inférieure à 2,5 mm et avantageusement supérieure à 1,6 mm qui peuvent être trempées thermiquement conformément au règlement n°43 sur des dispositifs de trempe initialement prévus pour la trempe de verre d'une épaisseur de 3,15 mm.

- 5 Les avantages présentés par les compositions de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples présentés ci-après.

Différentes compositions de verre conformes à l'invention ont été fondues et transformées en ruban de verre selon l'invention. Ces  
10 compositions sont au nombre de 6 (numérotation de « 1 à 6 »). La composition « T » est une composition témoin, correspondant à du verre usuel pour vitrage automobile qui peut être trempé thermiquement conformément au règlement européen n°43 lorsqu'il se présente sous la forme d'une feuille de verre d'une épaisseur de 3,15 mm.

- 15 Ces différentes compositions sont reprises dans le tableau ci-après :

**TABLEAU 1**

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>BaO</b>
T	71,3	0,6	9,6	4,1	13,6	0,3	0
1	67,1	2,1	8,5	0,1	16,0	5,1	0,1
2	63,59	0,45	13,19	0,07	21,75	0,01	0
3	63,22	2,45	13,40	0,1	17,5	2,65	0
4	64,8	2,0	10,4	0,5	17,4	4,9	0
5	64,0	2,0	10,4	0,5	16,3	4,8	2
6	65,0	1,0	14,1	0	18,9	1,0	0

- 20 Dans le tableau suivant apparaissent les différentes propriétés des verres énoncés précédemment :

**TABLEAU 2**

	<b>T</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Coefficient de dilatation ( $10^{-7} K^{-1}$ )	90	11 6	12 8	12 0	12 2	12 0	12 0
Module d'Young (Gpa)	70	68	70	70	68	68	69
Conductivité thermique (W/m.K)	1	0,8 5	0,8 7	0,8 3	0,8 6	0,8 3	0,8 5
Chaleur spécifique (J/kg.K)	85 5	85 2	87 2	85 7	85 7	84 3	86 1
Densité (Kg/m <sup>3</sup> )	25 80	25 60	26 60	26 48	26 26	27 31	26 70
Coefficient de poisson	0,2 2	0,2 2	0,2 3	0,2 3	0,2 3	0,2 3	0,2 3

Il a été mis en évidence la possibilité de fondre ces verres et de les transformer pour la plupart selon le procédé float.

5 Il est apparu lors des essais que ces compositions de verre peuvent être fondues dans des conditions tout-à-fait classiques et même à des températures nettement inférieures à celles de la composition témoin T. Ces différences de températures permettent d'envisager une réduction des coûts énergétiques.

10 Par contre, il apparaît que les paliers de formage, c'est-à-dire la différence entre la température correspondant à une viscosité  $\eta$ , exprimée en poise, telle que  $\log \eta = 3,5$  et la température de liquidus, sont plus étroits pour les compositions selon l'invention ; ils sont toutefois suffisants pour garantir un formage de qualité.

15 Il est également apparu que la température initiale de trempe est nettement inférieure pour les verres selon l'invention ; cela entraîne également des réductions de coût énergétique et une usure moins rapide des fours.

20 Le dernier tableau ci-après présenté montre les épaisseurs des feuilles de verre qui ont été trempées conformément au règlement européen n°43.

**TABLEAU 3**

	<b>T</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Épaisseur (mm)	3,1	2,5	2,4	2,3	2,4	2,4	2,4
	5	0	0	5	0	5	5

Il apparaît donc clairement que les feuilles de verre réalisées à partir des compositions selon l'invention autorisent une trempe thermique dite « de sécurité » pour des épaisseurs inférieures à 2,5 mm en utilisant les dispositifs usuels qui limitent ladite trempe à une épaisseur de 3,15 mm lorsqu'il s'agit de la composition « T ».

Par ailleurs, la qualité optique des feuilles de verre, selon l'invention, présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm et trempées thermiquement est tout-à-fait comparable à celle des feuilles de verre présentant une épaisseur de 3,15 mm réalisées à partir de la composition témoin « T ».

**REVENDEICATIONS**

1. Feuille de verre destinée à être trempée thermiquement dont la matrice est du type silico-sodo-calcique, **caractérisée en ce qu'elle** présente un coefficient de dilatation  $\alpha$  supérieure à  $100.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , un
- 5 module d'Young E supérieur à 60 Gpa et une conductivité thermique K inférieure à  $0,9 \text{ W/m.K}$ .
2. Feuille de verre selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** présente un coefficient de Poisson supérieur à 0,21.
3. Feuille de verre selon l'une des revendications 1 ou 2,
- 10 **caractérisée en ce qu'elle** présente une chaleur spécifique supérieure à  $740 \text{ J/kg.K}$ .
4. Feuille de verre selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'elle** présente une densité supérieure à  $2520 \text{ kg/m}^3$ .
- 15 5. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** vérifie la relation :
- $\alpha \cdot E / K > 8000$
6. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa matrice comporte en pourcentages
- 20 pondéraux les constituants ci-après :

SiO <sub>2</sub>	45 - 69 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na <sub>2</sub> O	6 - 24 %
K <sub>2</sub> O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

et satisfait les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 20\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 27\%$$

7. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa matrice comporte en pourcentages pondéraux les constituants ci-après :

SiO <sub>2</sub>	45 - 69 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na <sub>2</sub> O	6 - 24 %
K <sub>2</sub> O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

et satisfait les relations :

5

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 35\%$$

8. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa matrice comporte en pourcentages pondéraux les constituants ci-après :

SiO <sub>2</sub>	45 - 69 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na <sub>2</sub> O	6 - 24 %
K <sub>2</sub> O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

10 et satisfait les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\begin{array}{ll} \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 29\% \text{ quand} & \text{Na}_2\text{O} > 18\% \\ \text{et/ou} & \text{K}_2\text{O} > 5\% \\ \text{et/ou} & \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\% \end{array}$$

9. Feuille de verre selon la revendication 8, la matrice pouvant comporter l'oxyde  $\text{TiO}_2$ , **caractérisée en ce qu'elle** vérifie la relation :

$$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$$

10. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes,  
5 **caractérisée en ce qu'elle** présente une épaisseur inférieure à 2,5 mm et **en ce qu'elle** est trempée thermiquement conformément au règlement européen n°43.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00467

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C03C3/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 669 807 A (SMITH) 23 February 1954 see column 1, line 1 - line 6; claims; examples 2-5	1-6,8,9
X	EP 0 555 552 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 18 August 1993 see column 3, line 17 - line 27; claims see column 4, line 31 - line 49	1-5
A	FR 2 297 817 A (PONT A MOUSSON) 13 August 1976 see claims; examples 1,4	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 1999

Date of mailing of the international search report

28/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00467

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2669807	A	23-02-1954	NONE	
EP 0555552	A	18-08-1993	JP 2528579 B JP 5178639 A DE 69221116 D DE 69221116 T US 5320986 A	28-08-1996 20-07-1993 28-08-1997 13-11-1997 14-06-1994
FR 2297817	A	13-08-1976	NONE	